

Simulación del flujo Poiseuille de Polímeros de distinta estructura molecular mediante Dinámica Molecular de no Equilibrio: Origen molecular del deslizamiento, Confinamiento y Deformación.

M. Temoltzin Avila¹, J. Castillo Tejas^{1*}, A. Elías Domínguez¹, Juan F. J. Alvarado², G. Luna Barcenás³ y O. Manero⁴

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología; Universidad Autónoma de Tlaxcala; Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala. *Email: jcastillotejas@yahoo.com.mx

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico y García Cubas S/N, Celaya, Guanajuato.

⁽³⁾ Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000 Fraccionamiento Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro.

⁽⁴⁾ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria 04510, México, D. F.

RESUMEN.

En este trabajo se desarrollan simulaciones de Dinámica Molecular fuera del Equilibrio para reproducir el flujo Poiseuille de polímeros fundidos. Para representar las moléculas de polímero se utiliza el modelo molecular monómero-resorte donde las interacciones de enlace son descritas por un potencial FENE. El flujo Poiseuille es inducido por la aplicación de un campo externo de fuerza \mathbf{F}_e en la dirección del flujo donde la región de confinamiento está constituida por paredes atractivas definidas por un potencial molecular de superficie. Para obtener los perfiles de viscosidad, el esfuerzo de corte \mathbf{T}_{zx} es determinado por el método de planos [Todd y col., Phys. Rev. E., 52, 1627 (1995)] desarrollado para fluidos no homogéneos. De los resultados se puede establecer que en condiciones de flujo, el confinamiento entre superficies con diferente grado de atracción induce cambios en el radio de giración \mathbf{R}_g de la molécula con respecto a la condición de bulto. Cuando la capa de moléculas adheridas a la pared se relaja hasta presentar tiempos de relajación similares al de bulto, se presenta un fenómeno de desenredamiento molecular dando origen al deslizamiento por falla cohesiva. Este fenómeno induce modificaciones en el esfuerzo de corte y por lo tanto, en la viscosidad.

INTRODUCCIÓN

Las técnicas de simulación molecular han sido empleadas para estudiar las propiedades de transporte y estructurales de fluidos complejos como son los polímeros [1-7]. La principal ventaja de las técnicas de simulación sobre otros métodos es la posibilidad de estimar ciertas propiedades, a condiciones, en ocasiones difíciles de reproducir en un experimento. En este trabajo se utiliza la dinámica molecular para estudiar el flujo Poiseuille de moléculas en forma de estrella. Este flujo ha estado sujeto a diferentes estudios debido a su naturaleza no homogénea, lo cual genera deslizamiento y defectos de extrusión. Este tipo de flujo ha sido simulado por Todd y col. [8] para fluidos Lennard-Jones considerando fronteras periódicas en las tres direcciones. Mi y Chwang [9] utilizaron dinámica molecular para simular el flujo Poiseuille a través de nano canales de distinta forma. En procesos de extrusión, existen numerosos trabajos experimentales que relacionan el deslizamiento con la presencia de ciertas inestabilidades del polímero al salir del extrusor [10]. Con referencia al deslizamiento, principalmente existen dos mecanismos que lo explican. Una *falla adhesiva* ocurre cuando el deslizamiento es el resultado del desprendimiento de las moléculas adheridas a la pared. Lo anterior representa una violación a la condición de no deslizamiento. En el deslizamiento por *falla cohesiva*, éste se presenta por el desenredamiento entre las moléculas adheridas a la pared y las de bulto. Con simulación se han reproducido ambos tipos de mecanismos y se ha determinado que el deslizamiento depende del tipo de pared, sin establecer el origen del mismo [11, 12]. En este trabajo se realizó un estudio para analizar el efecto del tipo de pared y la distancia de confinamiento sobre el origen molecular del deslizamiento y la deformación molecular que sufre el fluido polimérico.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Modelo de interacción molecular. Una molécula polimérica es representada por el modelo *Monómero-Resorte* de Kremer y Grest [13]. Este modelo describe una cadena como una colección de segmentos conectados por enlaces tipo resorte no armónico. El potencial intermolecular entre dos segmentos es el potencial Lennard-Jones, truncado a un radio de corte $r_c = 2.5\sigma$. El enlace entre dos partículas adyacentes de una misma molécula está dado por la parte repulsiva del potencial Lennard-Jones y el potencial atractivo FENE. Las interacciones entre las moléculas de polímero y la superficie están dadas por el potencial de pared $U_w(z_s)$ empleado por Pandey y col. [14]:

$$U_w(z_s) = \epsilon_{wf} (e^{-2\alpha z_s} - 2e^{-\alpha z_s})$$

donde ϵ_{wf} es la fuerza de atracción del potencial de pared y z_s es la distancia de la partícula a la pared dada por $z_s = z_i \pm z_w$ con z_i como la componente en z de la partícula i . El parámetro α describe el rango inverso del potencial y tiene un valor de 24 [14]. El potencial de superficie $U_w(z_s)$ es un potencial atractivo de corto alcance que decae a cero a una distancia de 0.2σ . En este trabajo, cuando $\epsilon_{wf} = 2$, se está simulando una pared con recubrimiento o baja atracción y cuando $\epsilon_{wf} = 8$ la pared es atractiva.

Definición del sistema. El sistema está formado por 75 moléculas en forma de estrella, cada una de 13 segmentos en total. La forma en estrella de estas moléculas se debe a que tienen una cadena principal de 9 segmentos y una ramificación, en el centro de la misma, con una longitud de 4 segmentos. Estas moléculas se confinan en diferentes espesores de película ($L_z = 10\sigma, 20\sigma$), donde L_z es la distancia entre las dos paredes. Puesto que el flujo es impuesto en dirección x , las paredes se localizan sobre el plano xy a $0.5 L_z$ a partir de la línea central de confinamiento.

Ecuaciones de movimiento. En la práctica el flujo Poiseuille se genera mediante la aplicación de un gradiente de presión en la dirección del flujo. En dinámica molecular el flujo Poiseuille se genera aplicando una fuerza externa \mathbf{F}_e para permitir que el sistema se mantenga longitudinalmente homogéneo [8, 15]. El movimiento del flujo genera trabajo sobre el sistema, el cual se convierte en calor que se debe remover del sistema. Como método natural para mantener la temperatura constante se utiliza el termostato Nosé-Hoover. Las ecuaciones de movimiento para una dinámica de no equilibrio en la que se simula un flujo Poiseuille son las siguientes:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - F_e \mathbf{i}$$

donde \mathbf{i} es un vector unitario en dirección x y F_e es una fuerza externa aplicada en dirección del flujo, \mathbf{r}_i y \mathbf{v}_i son los vectores de posición y velocidad de la partícula i respectivamente. El vector \mathbf{F}_i actúa sobre cada monómero de masa m_i y está relacionado a la fuerza de interacción *fluido-fluido* y *fluido-pared*. Para efectos de claridad en las ecuaciones de movimiento no aparecen las variables dinámicas del termostato. El sistema de ecuaciones mostrado anteriormente se resuelve mediante el algoritmo de integración *RESPA* [5], donde el movimiento establecido por el propagador Liouville para las variables del termostato, ocurre en la misma escala de tiempo que la del sistema de referencia.

Unidades de simulación. Los resultados son expresados en términos de unidades reducidas, utilizando como unidades básicas σ , ε y la masa de cada partícula m_i . Por simplicidad σ , ε y m_i se fijan a un valor de 1.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Las simulaciones se desarrollaron a volumen y temperatura constante, considerando una densidad reducida de 0.84 y una temperatura de 3. La configuración inicial se generó con una dinámica de equilibrio, donde el fluido fue confinado en el dominio de la simulación. Una vez equilibrada la configuración inicial, ésta fue sometida a un campo externo de fuerza \mathbf{F}_e en dirección x . Con la aplicación de \mathbf{F}_e se simuló el flujo Poiseuille en condiciones de no equilibrio. La duración de las simulaciones fue 10 millones de pasos de integración, de los cuales los primeros 5 millones fueron para equilibrar el sistema en condiciones de flujo, considerando un $\Delta t = 0.001$. El valor máximo de \mathbf{F}_e fue 0.45, después del cual la configuración empezó a presentar rupturas en el enlace.

Los perfiles de las propiedades promedio fueron obtenidos dividiendo el dominio computacional entre las paredes en planos, en los cuales, el valor promedio de la propiedad de interés es calculado. Para todas las simulaciones, la longitud L_z o distancia de confinamiento fue dividida en 50 planos, tal que para $L_z = 20\sigma$ la distancia entre planos fue de 0.4σ y para $L_z = 10\sigma$ de 0.2σ .

Origen molecular del deslizamiento. En la Figura 1 se muestra la configuración final de moléculas en estrella correspondiente a una $\mathbf{F}_e = 0.45$, $L_z = 10\sigma$ y una pared atractiva con $\varepsilon_{wf}=8.0$. En trabajos recientes [11] se ha determinado que cuando la pared es atractiva, el deslizamiento es por falla cohesiva y que cuando la pared tiene una baja energía de atracción, el deslizamiento es por falla adhesiva. En la Figura 1 se puede observar que existe una capa de moléculas adheridas a la pared y que el deslizamiento es fluido-fluido. En la Figura 2 se presentan los perfiles de velocidad $V_x(z)$. Para ambas distancias de confinamiento, es importante observar que para las paredes atractivas ($\varepsilon_{wf}=8.0$) el perfil de velocidad presenta una discontinuidad en la región próxima a las paredes. Existe una capa de moléculas adherida a la pared que se forma independientemente del valor de \mathbf{F}_e . El deslizamiento en este caso se ubica en la región de flujo. Para analizar el origen del deslizamiento por falla cohesiva, en la Figura 3 se muestra el radio de giro R_g para los dos tipos de pared y distancias de confinamiento. Acorde con simulaciones de bulto a las mismas condiciones, el R_g para este sistema es de 2.22σ y es graficado en la Figura 3 mediante una línea continua. La primera observación importante es que el confinamiento induce modificaciones en el R_g con respecto a la condición de bulto y que éstas son independientes del tipo de pared. Conforme las moléculas están próximas a las paredes, éstas son deformadas en dirección del flujo exhibiendo una tendencia hacia la condición de bulto en la región central de confinamiento. Independientemente del tipo de pared y la distancia de confinamiento, las primeras capas presentan un cambio abrupto en su R_g . Este cambio se describe a continuación: en la paredes y hacia el centro del confinamiento, el R_g de las moléculas disminuye a un valor mínimo $R_{g,min}$, incrementándose y volviendo a disminuir para aproximarse al de bulto. De los resultados se puede establecer que aquellos sistemas cuyo $R_{g,min}$ tienda al radio de giro de bulto presentarán deslizamiento por falla cohesiva. Lo anterior implica que el desenredamiento ocurre cuando la pared induce modificaciones en la forma de la molécula y en la interface de la falla cohesiva, las moléculas se relajan a la condición de bulto. Este cambio en la forma

de las moléculas cercanas a la pared también induce modificaciones en el esfuerzo de corte y por lo tanto, en la viscosidad. Lo anterior se muestra en la Figura 4. Esta figura exhibe el comportamiento de estas propiedades, desde la región central de confinamiento y hasta la pared superior. Por simetría, el comportamiento es similar en la parte inferior del confinamiento. Se observa que en la falla cohesiva, el esfuerzo de corte presenta una discontinuidad implicando que en ese punto, la fuerza ejercida por el fluido en dirección x disminuye como resultado del deslizamiento. La capa de moléculas cercanas a la pared presentan una disminución anormal en la viscosidad y este efecto es más pronunciado conforme disminuye la distancia de confinamiento.

Deformación. En la Figura 5 se presenta la relación entre la velocidad en la región central de confinamiento y la velocidad en la pared como una medida de la deformación. Se observa que las paredes atractivas aumentan la deformación de las moléculas debido a la presencia de deslizamiento por falla cohesiva. Finalmente se puede establecer que la deformación es mayor al disminuir la distancia de confinamiento.

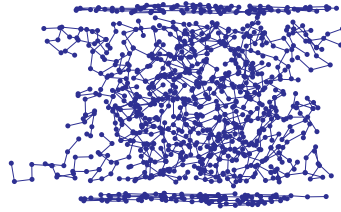


Figura 1. Configuración final de moléculas en estrella, correspondiente a $F_e = 0.45$, $L_z = 10\sigma$ y una pared atractiva con $\varepsilon_{wf}=8.0$.

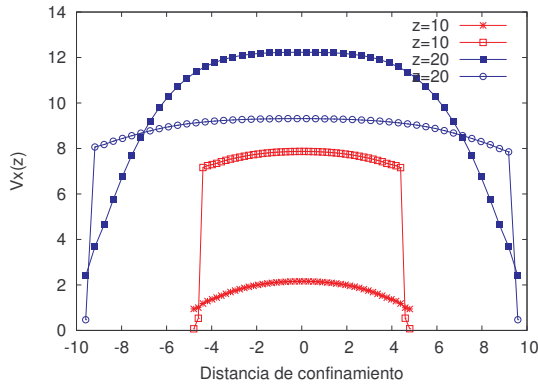


Figura 2. Perfil de velocidad $Vx(z)$ como una función de z para los dos tipos de pared y confinamientos.

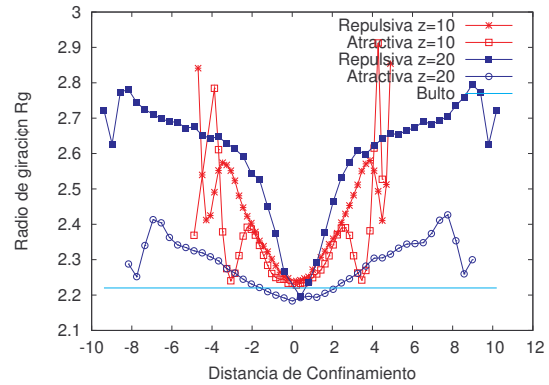


Figura 3. Radio de giración R_g como una función de z para los dos tipos de pared y confinamientos.

CONCLUSIONES

Para un flujo Poiseuille, las capas de fluido cercanas a las paredes desarrollan características diferentes a las de la región central de confinamiento. Existen regiones donde las moléculas se deforman en dirección del flujo y luego se relajan hasta la condición de bulto, dando como resultado: regiones de baja viscosidad y deslizamiento fluido-fluido. Asimismo, hacia la región central de confinamiento existen regiones

viscosas donde las moléculas se relajan hasta la condición de bulto. Finalmente, el confinamiento incrementa la deformación molecular.

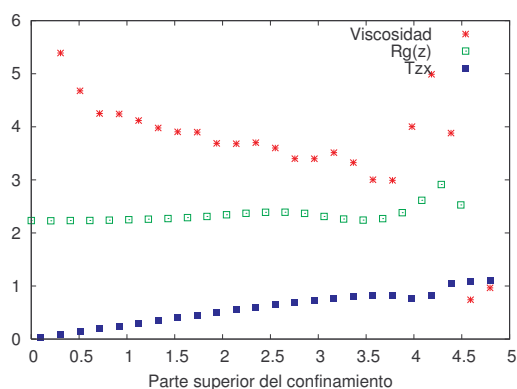


Figura 4. Propiedades de transporte y de conformación como una función de z para los dos tipos de pared y confinamientos.

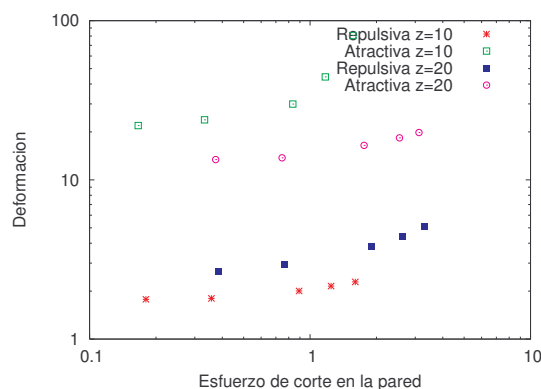


Figura 5. Deformación molecular como una función de z para los dos tipos de pared y confinamientos.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen el soporte financiero otorgado por parte del CONACYT: Convenio 47192.

BIBLIOGRAFIA

1. Jabbarzadeh, J. Atkinson, y R. Tanner, *Macromolecules* **36**, 5020 (2003).
2. L. Kioupis y E. Magín, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7774 (2000).
3. J. Moore, S. Cui, H. Cochran, y P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 83 (2000).
4. J. Moore, S. Cui, H. Cochran, y P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 101 (2000).
5. Z. Xu, J. de Pablo, y S. Kim, *J. Chem. Phys.* **102**, 5836 (1995).
6. Z. Xu, R. Khare, J. de Pablo, y S. Kim, *J. Chem. Phys.* **106**, 8285 (1997).
7. M. Kröger, W. Loose, y S. Hess, *J. Rheol.* **37**, 1057 (1993).
8. B. Todd, D. Evans, y P. Daivis, *Phys. Rev. E* **52**, 1627 (1995).
9. X. Mi y A. Chwang, *Molecules* **8**, 193 (2003).
10. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **33**, 265 (2001).
11. J. Castillo Tejas, J. F. J. Alvarado, G. González Alatorre, G. Luna Barcenas, I. C. Sanchez, R. Macias Salinas y O. Manero, *J. Chem. Phys.* **123**, 054907 (2005).
12. J. Castillo Tejas, Ph. D. thesis, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, México (2004).
13. K. Kremer y G. Grest, *J. Mod. Opt.* **92**, 5057 (1990).
14. R. Pandey, A. Milchev, y K. Binder, *Macromolecules* **30**, 1194 (1977).
15. D. Evans y G. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic, New York, 1990).